



Rec'd PCT/PTO 31 DEC 2004
PCT/EPD 3711645

Mod. C.E. - 1-4-7	
REC'D 03 DEC 2003	
WIPO	PCT

Ministero delle Attività Produttive
Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività
Ufficio Italiano Brevetti e Marchi
Ufficio G2

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:

Invenzione Industriale

MI2003 A 000295



*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

10 NOV. 2003

Per IL DIRIGENTE

Paola Giuliano

Dr.ssa Paola Giuliano

Best Available Copy

AL MINISTERO DELLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

PCT/EP 03/19645

MODULO



A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione F.LLI CITTERIO S.P.A.
Residenza MONZA codice 00692540966
2) Denominazione _____
Residenza _____ codice _____

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome COPPO Alessandro e altri cod. fiscale _____
denominazione studio di appartenenza ING. BARZANO' & ZANARDO MILANO S.p.A.
via BORGONUOVO n. 1 città MILANO cap 20121 (prov) M I

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via _____ n. _____ città _____ cap _____ (prov) _____

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) _____ gruppo/sottogruppo _____/_____/_____

MATERIALE COMPOSITO FLESSIBILE RESISTENTE ALLA PENETRAZIONE

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA _____/_____/_____ N° PROTOCOLLO _____

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

X

cognome nome

1) CITTERIO GIORGIO CELESTE 3) _____
2) _____ 4) _____

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato
S/R

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data

N° Protocollo

1) _____/_____/_____/_____
2) _____/_____/_____/_____

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

I MANDATARI (firma per sé e per gli altri)

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) ☐ 1 PROV n. pag. 43 riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)
Doc. 2) ☐ 1 PROV n. tav. 04 disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)
Doc. 3) ☐ 1 RIS lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale
Doc. 4) ☐ 1 RIS designazione inventore
Doc. 5) ☐ 1 RIS documenti di priorità con traduzione in italiano
Doc. 6) ☐ 1 RIS autorizzazione o atto di cessione
Doc. 7) ☐ nominativo completo del richiedente

SCIOGLIMENTO RISERVE
Data _____ N° Protocollo _____
confronta singole priorità
_____/_____/_____/_____
_____/_____/_____/_____
_____/_____/_____/_____
_____/_____/_____/_____

8) attestati di versamento, totale Euro

DUECENTONOVANTUNO/80

obbligatorio

COMPILATO IL

19 02 2003

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I)

I MANDATARI (firma per sé e per gli altri)

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO ☐

S I

CAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI MILANOMILANO

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI2003A 000295

Reg. A.

codice 15L'anno DUEMILATRE, il giorno DICIANNOVE, del mese di FEBBRAIOIl(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di 00 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraripartito.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

L'UFFICIALE ROGANTE

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA MI2003A 00029

REG. A

DATA DI DEPOSITO

19/03/

DATA DI RILASCIO

/ / /

NUMERO BREVETTO

D. TITOLO

"Materiale composito flessibile resistente alla penetrazione".

L. RIASSUNTO

La presente invenzione concerne un materiale composito flessibile resistente alla penetrazione comprendente una pluralità di fibre balistiche disposte su uno o più strati sovrapposti, in cui almeno una porzione di dette fibre è a contatto con una resina o un polimero in forma di liquido viscoso o viscoelastico.



M. DISEGNO

Curva di flusso "Resina Citterio"

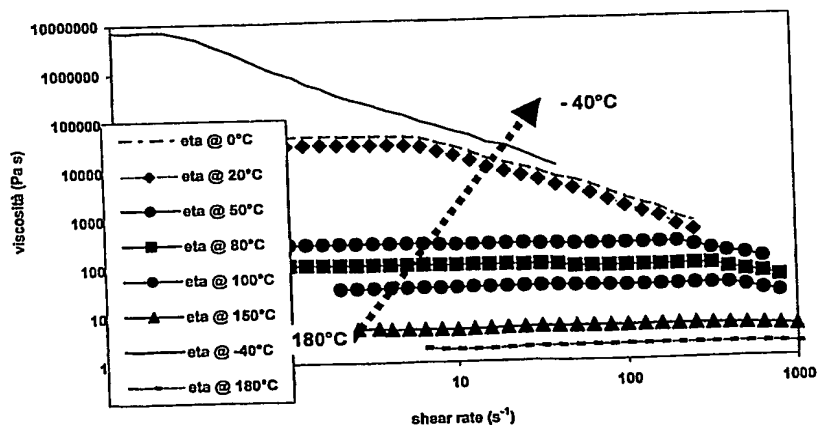


FIG. 1

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale

a nome: F.lli CITTERIO S.p.A.

di nazionalità: italiana

MI 2003A 0 00 2 9 5

con sede in: MONZA

La presente invenzione si riferisce ad un materiale composito flessibile resistente alla penetrazione.

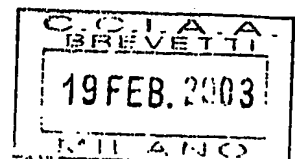
In particolare, la presente invenzione concerne un materiale composito altamente flessibile provvisto di elevate proprietà balistiche e ad articoli balistici altamente confortevoli, realizzati con questo materiale.

Il settore tecnico nel quale origina la presente invenzione è quello dei materiali e degli articoli balistici.

Generalmente gli articoli resistenti alla penetrazione sono costituiti da una pluralità di strati sovrapposti di particolari tessuti balistici.

Notoriamente per realizzare questi tessuti balistici sono principalmente utilizzate fibre resistenti quali le fibre di tipo aramidico, polietilenico o di polibenzobisossazolo.

Per la realizzazione degli articoli balistici di comune utilizzo, quali giubbotti, armature o corpetti



antiproiettile le fibre sopra menzionate sono generalmente presenti in forma di tessuti trama ordito o di tessuti unidirezionali, semi-unidirezionali, bias-siali o multiassiali.

E' stato verificato che nei tessuti balistici l'effetto antipenetrazione e quindi l'arresto del proiettile avviene notoriamente in due fasi:

- nella prima fase si verifica la propagazione di un'onda d'urto lungo le fibre degli strati superficiali del tessuto balistico interessato dall'impatto con il proiettile. La velocità di propagazione dell'onda d'urto e quindi il meccanismo di assorbimento dell'energia, è direttamente correlato al modulo della fibra ed alla velocità di propagazione del suono lungo le fibre stesse. Questo fenomeno di propagazione dell'onda ha una durata temporale dell'ordine dei microsecondi e serve principalmente a deformare il proiettile.

- nella seconda fase in cui si verifica l'arresto del proiettile, si verificano fenomeni di flessione e assorbimento di energia da parte della struttura balistica.

Nei tessuti balistici trama-ordito convenzionali, in cui le fibre di trama intersecano le fibre di

ordito si verifica che negli incroci le onde d'urto lungo le stesse fibre vengono riflesse con la stessa direzione ed ampiezza dell'onda primaria incidente; la fibra subisce quindi una sovrapposizione di sollecitazioni con prematuro cedimento della struttura.

Un ulteriore svantaggio riscontrato con l'uso di tessuti balistici tradizionali è che la differenza di involuzione del filato dell'ordito rispetto a quello della trama crea un tessuto generalmente sbilanciato che determina la propagazione non omogenea delle sollecitazioni e degli allungamenti nelle direzioni trama e ordito.

Al fine di incrementarne le proprietà balistiche i tessuti trama ordito sono stati migliorati provvedendo una cucitura tra gli strati sovrapposti, ad esempio come esemplificato nel brevetto americano U.S.5,619.748.

Si è successivamente individuato che i tessuti unidirezionali hanno un comportamento balistico migliore rispetto ai tessuti trama ordito. Questa superiorità balistica è principalmente dovuta all'assenza degli incroci tra le fibre cosicché viene ridotto il fenomeno della riflessione dell'onda d'urto.

Si è però riscontrato che nei tessuti unidirezionali balistici le fibre tendono a separarsi a se-

guito dell'impatto con il proiettile senza concorrere così in maniera efficiente all'arresto dello stesso.

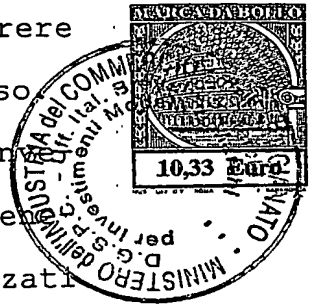
Per limitare il verificarsi di questi inconvenienti ed incrementare così le performance anti penetrazione dei tessuti balistici sono stati realizzati trattamenti di resinatura delle fibre.

La funzione della resinatura è quella di consentire il trasferimento dell'energia tra le fibrille delle fibre tramite processi di delaminazione tra fibrilla e resina. Conseguentemente si migliora l'assorbimento dell'energia.

Un tipico esempio di tessuto balistico del tipo trama ordito impregnato con resina è descritto nel brevetto americano U.S. 6.127.291.

E' inoltre noto, ad esempio dal brevetto americano US 4.173.138, l'utilizzo di un altro tipo di tessuto a fini balistici, il cosiddetto tessuto unidirezionale le cui fibre sono impregnate con una matrice solida che contribuisce ad incrementarne la resistenza all'urto.

E' inoltre noto dal brevetto U.S. 4.623.574 un tessuto balistico unidirezionale provvisto di una matrice polimerica di natura elastomerica, in particolare in Kraton, con un modulo inferiore a ca. 41.300 kPa.



Questi tessuti presentano però l'inconveniente di possedere un'elevata rigidità strutturale dovuta alle proprietà meccaniche della resina che si traduce in un'armatura balistica eccessivamente rigida e poco confortevole soprattutto se indossata per lunghi periodi.

Inoltre si è riscontrato che in caso di conflitto a fuoco il soggetto che indossa un giubbotto anti-proiettile realizzato con materiali poco flessibili rimane vincolato nei movimenti e può diventare un facile bersaglio.

Si è quindi cercato un miglioramento della flessibilità dei tessuti unidirezionali applicando di una serie di creases o wrinkles sulla pellicola esterna in materiale polimerico. Anche questi trattamenti non si sono però rivelati soddisfacenti per quanto riguarda le proprietà di flessibilità.

Sono ulteriormente noti svariati materiali anti penetrazione realizzati mediante impregnazione o laminazione dei tessuti con opportune resine solide termoplastiche o termoindurenti, elastomeriche.

Si è però riscontrato che la presenza di queste resine o matrici nell'articolo balistico finale determina ancora un eccessivo irrigidimento della struttura.

Esiste quindi l'esigenza di poter disporre di materiali o tessuti balistici che combinino caratteristiche soddisfacenti dal punto di vista balistico con una elevata flessibilità.

Uno degli scopi generali della presente invenzione consiste quindi nell'evitare o ridurre l'incidenza di alcuni inconvenienti degli articoli balistici di tecnica nota, provvedendo un materiale composito flessibile, resistente alla penetrazione.

Un altro scopo della presente invenzione consiste nel fornire un articolo balistico altamente resistente alla penetrazione di proiettili e corpi appuntiti in generale che sia provvisto di un elevato comfort di utilizzo.

Non ultimo scopo della presente invenzione consiste nel fornire un giubbotto antiproiettile che sia flessibile e confortevole anche se indossato per lungo tempo e che sia provvisto di un'elevata resistenza alla penetrazione di corpi acuminati.

Alla luce di questi scopi e di altri ancora che appariranno più evidenti in seguito, viene fornito, in accordo ad un primo aspetto dell'invenzione, un materiale composito flessibile resistente alla penetrazione comprendente una pluralità di fibre balistiche disposte su uno o più strati sovrapposti, in cui

almeno una porzione di dette fibre è a contatto con un polimero in forma di liquido viscoso o viscoelastico che mantiene le sue caratteristiche di fluido.

Nell'ambito dell'invenzione con il termine di polimero si comprende sia un materiale polimerico che una resina, naturale o sintetica, e loro miscele.

Si è trovato che applicando un polimero in forma di liquido viscoso o viscoelastico a fibre balistiche le caratteristiche balistiche finali risultano aumentate e sono altresì migliorate le caratteristiche di flessibilità. In particolare, il polimero utilizzato è un liquido viscoelastico, cioè si deforma quando soggetto a pressione e tende a riacquistare la sua forma in assenza di tale pressione.

In generale, con il termine di fibra si intende un corpo allungato avente una lunghezza molto maggiore della sua sezione trasversale. In particolare, le fibre balistiche comprendono quelle fibre che trovano utilizzo per realizzare materiali, tessuti, manufatti ed articoli provvisti di resistenza alla penetrazione da corpi esterni quali proiettili, lame da taglio, cacciaviti, baionette ed ogni oggetto in generale dotato di una forma acuminata o appuntita.

Esempi di fibre balistiche utilizzabili nell'ambito dell'invenzione includono le fibre a base

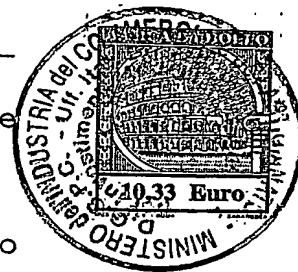
di polivinilalcol, poliacrilonitrile, polibenzobisossazolo (PBO), fibre poliolefiniche, polimidiche, poliaramidiche, poliammidiche, di carbonio o di vetro e loro miscele.

Fibre balistiche preferite nell'ambito dell'invenzione sono scelte tra fibre poliammidiche aromatiche (fibre aramidiche), fibre in polietilene, fibre in polibenzobisossazolo (PBO) e loro miscele.

Nell'ambito dell'invenzione è particolarmente preferito l'utilizzo di fibre poliaramidiche poiché sono provviste di una elevata tenacità, convenientemente pari o superiore al valore di 2000 Mpa.

Nell'ambito dell'invenzione è altresì vantaggioso l'uso di fibre balistiche provviste di una tenacità pari ad almeno 15 g/dtex, un modulo di almeno 200 g/dtex, un'energia alla rottura pari ad almeno 10 J/g ed un titolo compreso tra 50 e 5000 dtex ed un titolo delle fibrille compreso tra 0,5 e 20 dtex.

Tipicamente le fibre utilizzate nel materiale composito flessibile dell'invenzione possono presentarsi in forma non rivestita impregnata oppure possono essere rivestite da altri materiali, ad esempio materiali polimerici oppure le fibre possono essere state pretrattate ad esempio prestirate, preriscaldate o prebagnate.



In accordo ad un aspetto dell'invenzione le fibre balistiche del materiale dell'invenzione sono disposte in uno o più strati sovrapposti a formare strutture multistrato antipenetrazione.

Nel materiale composito dell'invenzione le fibre balistiche possono essere disposte in svariate costruzioni, ad esempio come tessuto di tipo unidirezionale o multidirezionale, come tessuto trama ordito, come tessuto semiunidirezionale o semimultidirezionale in cui almeno il 70% in peso delle fibre nella struttura sono allineate con la stessa direzione, oppure come tessuto a maglia, tessuto multiassiale, tessuto non tessuto, feltro.

Lo strato di fibre può essere realizzato attraverso diverse modalità operative. Ad esempio utilizzando telai trama ordito tradizionali, telai multiassiali, telai per maglieria, o macchine unidirezionali o bidirezionali, macchine con punzonatura ad ago, ed altri macchinari tessili noti agli esperti del ramo. E' altresì possibile utilizzare tecniche miste di realizzazione che si avvalgono di una o più dei precedenti macchinari.

In accordo ad una forma di realizzazione dell'invenzione, il materiale composito è realizzato in forma di tessuto preferibilmente di tipo multiass-

siale, in cui le fibre sono provviste di un'elevata tenacità. Tipicamente, il peso di questi tessuti è compreso tra 0,05 e 0,9 Kg/m² e preferibilmente tra 0,07 e 0,5 Kg/m², valori che consentono di ottenere un rapporto favorevole tra resistenza alla penetrazione e peso.

Convenientemente, la protezione balistica può essere incrementata mediante la sovrapposizione di due o più strati di network di fibre o mediante la sovrapposizione di strati di tessuto di differente costruzione.

Secondo un'altra forma di realizzazione gli strati di fibre possono essere cuciti insieme in una pluralità di strati o connessi l'un l'altro con diversi mezzi di connessione, ad esempio ricorrendo all'uso di resine o polimeri plastomerici, elastomerici o termoindurenti reticolabili o loro miscele, ad esempio in forma di pellicole, feltri o polveri.

Gli strati di fibre sovrainposti possono essere disposti in maniera casuale o lungo direzioni ed angolature predefinite rispetto alla direzione principale delle fibre.

Nel materiale composito dell'invenzione le fibre balistiche, o almeno una porzione di queste, sono poste a contatto o impregnate con un polimero in forma

di liquido viscoso, convenientemente viscoelastico che mantiene le sue caratteristiche di fluido.

Con il termine di liquido viscoelastico si intende un liquido che presenta sia un comportamento elastico sia viscoso.

Per comportamento viscoso si intende che il mezzo liquido subisce continua deformazione quando soggetto a sforzi di taglio e mantiene la deformazione anche quando lo sforzo non è più applicato.

Per comportamento elastico si intende che il mezzo liquido subisce deformazione quando soggetto a sforzi di taglio per poi ritornare alla forma originaria quando lo sforzo non è più applicato.

I parametri materiali utilizzati per descrivere un liquido, viscoso o viscoelastico, sono la viscosità (per quanto riguarda il comportamento viscoso) ed il modulo elastico (G') e la perdita di modulo elastico (G'') per descrivere il comportamento viscoelastico. Generalmente, la viscosità e il modulo in un polimero sono correlati alla velocità di deformazione da taglio, peso molecolare, temperatura, pressione, cristallinità, concentrazione e composizione.

Vantaggiosamente la viscosità dinamica del polimero fluido utilizzato nell'ambito dell'invenzione è

maggiore di 500 mPa*s, e preferibilmente è compresa tra 5000 e 500.000 mPa*s e più preferibilmente tra 50.000 e 25.000.000 mPa*s a 25°C.

Un'altra caratterizzazione di un liquido viscoso o viscoelastico è la sua temperatura di transizione vetrosa, di seguito denominata Tg.

Convenientemente, il polimero liquido utilizzato nell'ambito dell'invenzione presenta una Tg inferiore a 0°C, preferibilmente compresa tra -40°C e -128°C.

Il polimero liquido idoneo per la presente invenzione è preferibilmente stabile chimicamente ed alla luce, all'ossidazione da parte dell'aria, non soggetto a polimerizzazione spontanea, non nocivo alla salute, idrofobo, e convenientemente presenta una ridotta tensione di vapore a medie temperature (20-40°C). Inoltre, il polimero dell'invenzione convenientemente mantiene un elevato indice di viscosità correlato alla temperatura.

Si è verificato che l'applicazione o l'impregnazione parziale o totale di una fibra con detto polimero in forma di liquido viscoso o viscoelastico consente a ciascun filamento delle fibre di scorrere sui filamenti adiacenti. Questa caratteristica migliora la flessibilità del network di fibre balistiche ed inaspettatamente incrementa le caratte-



ristiche balistiche del materiale composito dell'invenzione.

In accordo ad una forma di realizzazione preferita dell'invenzione il polimero liquido presenta un comportamento di liquido anche a temperature inferiori a -40°C e preferibilmente sino a -128°C e presenta $G'' > G'$.

In accordo ad un aspetto della presente invenzione viene quindi fornita una fibra posta a contatto od impregnata con un polimero in forma di liquido o liquido viscoso o viscoelastico idoneo agli utilizzi balistici.

In accordo ad un altro aspetto dell'invenzione viene fornito un materiale composito balistico flessibile comprendente una pluralità di dette fibre balistiche poste a contatto od impregnate con un polimero in forma di liquido o liquido viscoso o viscoelastico.

Nel materiale composito balistico dell'invenzione, le fibre balistiche possono essere completamente rivestite o impregnate con detto polimero liquido oppure possono essere rivestite o impregnate solo parzialmente.

Convenientemente, il rivestimento delle fibre balistiche o di porzioni di esse con il polimero li-

quido dell'invenzione può essere fatto prima della realizzazione del network di fibre o meglio può essere il "sizing agent" delle fibre. Ovvero il liquido agisce anche come coadiuvante di filatura e tessitura, ossia come agente di appretto.

Secondo una forma di realizzazione, il polimero liquido viscoso o viscoelastico può essere sciolto in un idoneo mezzo di dissoluzione al fine di controllare la sua viscosità prima della sua applicazione sulle fibre. Tipicamente, il rivestimento può avvenire in diversi modi: per esempio immergendo la costruzione di fibre nel polimero in forma liquida, o in alternativa il polimero liquido può essere spruzzato attraverso degli ugelli sulla superficie.

Un'altra possibilità è quella di impregnare il network di fibre facendolo scorrere sopra un cilindro rotante bagnato dal polimero liquido.

Qualora il liquido è stato preventivamente diluito con un solvente, esso viene convenientemente evaporato prima di sottoporre il network di fibre a eventuali successive lavorazioni.

Il network di fibre impregnate può quindi essere ulteriormente lavorato sottoponendolo all'azione combinata di pressione e temperatura.

Convenientemente sono utilizzate temperature

comprese tra -20° e 200° e preferibilmente tra 100°C e 145°C , e pressioni vantaggiosamente comprese tra 0,1 Bar e 200 Bar, con tempi variabili tra 0,1 e 30 minuti. Tempi più lunghi possono essere necessari richiesti per speciali applicazioni, ad esempio utilizzando il materiale per compositi balistici rigidi.

Il network può essere sottoposto all'azione di temperatura e pressione prima o dopo l'impregnazione.

In accordo ad un'altra forma di realizzazione al polimero liquido viscoso o viscoelastico possono essere aggiunti riempitivi in forma di particelle o simili come per esempio polveri metalliche, polveri a basi di minerali ad esempio carburo di silicio, carbonato di calcio, silicio, anidride silicica, microballons, wiskers, in quantità ad esempio compresi tra lo 0,1 ed il 300% in peso rispetto al peso della resina.

Al polimero liquido viscoso possono altresì essere aggiunti uno o più addensanti al fine di modificare il profilo di viscosità o impartire tissotropia. A titolo di esempio sono utilizzabili polimeri che ne modificano la viscosità quali polimeri a blocchi, oli paraffinici, cere e loro miscele. E' altresì possibile aggiungere al polimero liquido sostanze atte ad impartire specifiche caratteristiche al network di

fibre quali l'idro-oleo repellenza, come ad esempio siliconi, fluorocarburi ed olii. Riempitivi ed altri polimeri aggiunti non devono comunque variare lo stato fisico del polimero dell'invenzione.

E' stato verificato che l'applicazione di un polimero liquido viscoso o viscoelastico alle fibre balistiche incrementa, in maniera inaspettata, le caratteristiche balistiche e nel contempo la loro flessibilità.

Polimeri o resine in forma di liquido viscoso o viscoelastico idonei per gli utilizzi dell'invenzione comprendono poliolefine, in particolare polialfaolefine o poliolefine modificate tra cui polietilene, polipropilene, polivinilalcol derivati, oppure polisopreni, polibutadieni, polibuteni, polisobutileni, poliesteri, poliacrilati, poliammidi, polisolfoni, polisolfuri; poliuretani, policarbonati, polifluorocarburi, siliconi, glicoli tra cui glicole di polipropilene e di polietilene; copolimeri a blocchi liquidi tra cui polibutadiene-co-acrilonitrile, polistirene-polibutadiene-polistirene, etilene copolipropilene, resine tra cui le resine poliacriliche, epossidiche, fenoliche, eventualmente modificate, e gomme liquide.

Vantaggiosamente, polimeri fluidi particolarmente



te idonei hanno un peso molecolare superiore o uguale a 250, preferibilmente compreso tra 250 e 50.000 e comunque tale da mantenere lo stato fluido ed un'elevata viscosità.

Fluidi particolarmente idonei nell'ambito dell'invenzione sono fluidi liquidi non Newtoniani anche tissotropici e preferibilmente sono liquidi viscoelastici.

Nel materiale composito dell'invenzione il polimero in forma di liquido viscoso o viscoelastico è presente in quantitativi variabili, convenientemente compreso tra lo 0,05% ed il 50% in peso rispetto al peso delle fibre balistiche e preferibilmente tra il 5 ed il 30% in peso, rispetto al peso delle fibre.

Le caratteristiche di un polimero liquido a base di polibutene utilizzabile nell'ambito della presente invenzione risulteranno maggiormente evidenti dalla descrizione seguente, esemplificativa e non limitativa, riferita ai disegni schematici allegati.

In particolare, il comportamento reologico del polimero fluido a base di polibutene, dipende dalla velocità di taglio (velocità di deformazione), dalla frequenza di applicazione del carico e dalla temperatura, secondo la seguente preferita caratterizzazione:

- da 100°C a 180 °C il liquido mostra, se sottoposto ad un flusso di taglio (shear), un comportamento newtoniano, caratterizzato cioè da un valore costante della viscosità dinamica (rapporto tra lo sforzo applicato e la velocità di deformazione) fino a velocità di deformazione (shear rate) prossime a 900 s^{-1} , come illustrato in figura 1. A velocità di deformazione superiori a 900 s^{-1} il liquido mostra una lieve riduzione della viscosità (comportamento pseudoplastico). (In figura 1 sono riportati i valori di viscosità misurati in funzione della temperatura a due distinte velocità di deformazione (1 e 900 s^{-1})). In quest'intervallo di temperatura non sono stati misurati elevati valori (illustrati in figura 5, $N < 1 \text{ Pa}$) della forza normale N (componente della forza che agisce perpendicolarmente rispetto alla direzione del flusso). Nello stesso intervallo di temperatura il modulo elastico (G') ed il modulo dissipativo (G'') presentano un comportamento che rivela la predominanza del comportamento liquido/viscoso rispetto a quello elastico ($G'' > G'$) a tutte le frequenze illustrate in figure 2, 3 e 4; anche i dati relativi al modulo elastico (E') ed al modulo dissipativo (E''), ottenuti da misure in compressione, confermano

il carattere prevalentemente viscoso del liquido in oggetto, come illustrato in figura 6.

- da 99°C a -40°C il comportamento è decisamente non-newtoniano di tipo fortemente pseudoplastico cioè tale per cui la viscosità decresce all'aumentare della velocità di deformazione, come appare dalla figura 1. In quest'intervallo di temperatura sono state misurate elevate forze normali (N) ad indicare come il comportamento viscoelastico (che si manifesta con l'effetto *Weissemberg* o di *rod climbing*) cresca con il diminuire della temperatura, come mostrato in figura 5. Tuttavia, nonostante l'elevata viscosità e l'elevata forza normale, il campione, fino alla temperatura di -40°C , mostra sempre il prevalere della componente dissipativa rispetto a quella elastica sia nelle misure in flusso a taglio ($G'' > G'$, come mostrato in figure 2, 3 e 4) sia nelle misure in compressione ($E'' > E'$, illustrato in figura 6). Questo risultato spiega la capacità di dissipare energia che il liquido mantiene, anche in condizioni di bassa temperatura e/o d'alta frequenza (principio di inversione tempo/temperatura).

In accordo con il principio di inversione tempo/temperatura è stato ottenuto il comportamento ad alta frequenza (da 0,01 Hz fino a 8000 Hz) a 25°C ,

come illustrato in fig. 7, utilizzando i dati ottenuti dallo spostamento in frequenza a temperature differenti (vedi figure 2, 3 e 4). In figura 8 è illustrato l'andamento della componente elastica E' e dissipativa E'' al variare della temperatura, applicando carichi alla frequenza di 1Hz.



Un tessuto molto utile ai fini della presente invenzione è ottenuto preferibilmente su telaio multiassiale ed è composto da due o più strati di fibra balistica interconnessi da un film polimerico ed eventualmente da fili di cucitura.

Nel caso specifico il tessuto è biassiale ed è stato ottenuto utilizzando un filato aramidico di titolo ad esempio pari a 1100 dtex; convenientemente, durante la fase di deposizione dei fili balistici viene inserito un film polimerico fra i due strati adiacenti dei fili stessi. Vantaggiosamente, il tessuto viene stabilizzato attraverso fili di cucitura che legano i due strati di fibre balistiche e successivamente finito attraverso trattamenti di calandratura, resinatura con polimero liquido e pressatura con temperatura.

Tipici valori di pressione e temperatura durante la calandratura sono compresi tra 5 e 50 bar, tipici valori di temperatura sono compresi tra 75 e 150 C°

in base al tipo di polimero inserito fra i due strati di fibre.

Preferibilmente, la resinatura viene ottenuta per spalmatura a racla di un polimero liquido precedentemente descritto in un quantitativo che può variare da 10 a 30 g/m²; un'eventuale successiva pressatura del tessuto impregnato con polimero liquido, convenientemente realizzata a 5/10 bar, omogeneizza la distribuzione del polimero sul tessuto.

Tipicamente, il peso del tessuto finito risulta essere di circa 500 g/m².

Un altro tipo di tessuto utile ai fini della presente invenzione è ottenuto su telai tradizionali a lancia o a proiettile con costruzione trama ordito.

Si sono utilizzati tessuti con costruzione a tela con un numero di fili in ordito pari a 10 ed un numero di trame pari a 97, per un peso totale di circa 190 gr/m².

Dopo la tessitura il tessuto viene imbevuto per totale immersione nel polimero liquido oggetto della presente invenzione con quantità di circa 20 gr/m².

Il processo si chiude con una calandratura che avviene su rulli caldi a 100°C con pressione di 1 bar.

In una seconda variante il tessuto è ottenuto su

telai tradizionali trama ordito, per realizzare un tessuto non tradizionale semiunidirezionale, impregnato con polimero liquido e successivamente pressato eventualmente in temperatura.

In una successiva variante il tessuto è composto da 2 o più strati di fibre unidirezionali o semiunidirezionali (con angolo di incrocio tipicamente compreso tra 80 e 100°) sovrapposti, fra i quali risiede un film polimerico; il tessuto viene ultimato da trattamenti di resinatura con il prodotto liquido dell'invenzione e calandratura e o stampaggio.

In accordo ad un altro aspetto della presente invenzione viene fornita un'armatura, in particolare un giubbotto antiproiettile, comprendente un materiale balistico composito del tipo precedentemente descritto.

In accordo ad un altro aspetto sono forniti manufatti o articoli protettivi comprendenti il materiale composito balistico dell'invenzione.

I seguenti esempi sono forniti a mero scopo illustrativo della presente invenzione e non devono essere intesi in senso limitativo dell'ambito di protezione come risulta dalle accluse rivendicazioni.

PARTE SPERIMENTALE

Al fine di definire la flessibilità di un network di fibre balistiche è stato definito un indice di flessibilità secondo la seguente prova: due superfici orizzontali piatte sono poste una sull'altra, ciascuna essendo connessa ad un lato da una cerniera. La dimensione delle superfici è pari a 660x50mm. Le sopra menzionate superfici sono supportate da un telaio verticale che interseca le superfici orizzontali ad un lato della superficie di orientamento. Un network di fibre di dimensioni 400x400 mm viene inserito tra le due superfici orizzontali con un lato parallelo al lato della superficie orizzontale. La distanza dal lato del network di fibre al primo lato della superficie orizzontale è pari a 100mm. L'indice di flessibilità è il rapporto della distanza orizzontale di un lato di un pannello non piegato dalla superficie verticale e la distanza di un pannello flesso dalla superficie verticale. I traumi dei proiettili prodotti dall'impatto ad alta velocità generano una deformazione della protezione balistica nel lato posteriore il cui valore è inversamente correlato al quantitativo di energia assorbita dalla protezione stessa.

Una maggiore energia assorbita da parte della protezione corrisponde ad una minor energia trasferita all'utilizzatore del giubbotto.

- Le proprietà reologiche del liquido sono state studiate utilizzando due differenti reometri:

- reometro rotazionale a controllo di deformazione RMS800 della Rheometric Scientific per le misure condotte applicando un campo di deformazione a "taglio" (shear);
- reometro per misure dinamico meccaniche RSA2 della Rheometric Scientific, per le misure realizzate in "compressione".

I sistemi di misurazione (geometrie di misura) sono stati:

- per le misure a "taglio" (reometro RMS800) sono stati utilizzati i piatti paralleli (diametro 50 mm, 25 mm e 8 mm con gap verticale compreso tra 1.5 e 3 mm);
- per le misure in "compressione" (reometro RSA2) è stata utilizzata una geometria a piatti paralleli da 25 mm di diametro.

La sperimentazione è stata condotta al variare:

- della velocità di deformazione da 0.1 a 1000 s^{-1} ,
- della frequenza da 0.1 a 100 rad/s ($1 \text{ rad/s} = 1 \text{ Hz}$),



- della temperatura da -40°C a 180°C .

L'utilizzo dei due strumenti, per lo studio delle proprietà reologiche del liquido, è da ricercarsi nella possibilità di simulare le sollecitazioni cui il liquido è ragionevolmente sottoposto durante la sua normale "attività".

ESEMPIO 1

Il pannello è stato preparato sovrapponendo 8 strati di un tessuto biassiale a $\pm 45^{\circ}$ realizzato con filato aramidico dal titolo 1100 dtex.

Per mantenere il corretto allineamento delle fibre in ogni singolo strato è stato utilizzato un filo di cucitura.

Fra le fibre unidirezionali di ogni singolo strato è posto un film plastomerico. Dopo calandratura il network viene impregnato con un liquido viscoso che ricopre la parte di fibra non impregnata dal film plastomerico.

Il peso di ogni strato è 475 g/m^2 .

Il peso totale della stratificazione è $3,800 \text{ kg/m}^2$.

Le proprietà del liquido sono le seguenti:

peso molecolare 5900

Viscosità 1.000.000 centistokes a 25°C

Pour point -60°C

Tg -40°C

L'indice di sofficietà, detto anche indice di flessibilità, del singolo strato è risultato 0,400

L'indice di sofficietà o flessibilità della stratificazione è risultato 0,433

Il test balistico è stato eseguito secondo il livello II della normativa NIJ 0.101.03 con un proiettile 0,357 SJSP da 158 grs. Non si è verificata nessuna perforazione. Il trauma registrato è risultato di 34 mm.

ESEMPIO 2

E' stata impiegata la stessa struttura tessile di cui all'esempio 1; l'unica differenza risiede nel polimero utilizzato. La matrice risulta essere un solido elastomerico (disponibile sul mercato) che ha dimostrato buone performance balistiche.

Le caratteristiche del solido acrilico elastomerico sono le seguenti:

Resistenza (DIN 53455) 1,86 N/mm²

Allungamento a rottura 522%

Tg -30 C°

L'indice di sofficietà del singolo strato è risultato 0,480

L'indice di sofficietà della stratificazione è risultato 0,581

Il test balistico è stato eseguito secondo il livello II della normativa NIJ 0.101.03 con un proiettile 0,357 SJSP da 158 grs. Non si è verificata nessuna perforazione. Il trauma registrato è risultato di 34 mm.

ESEMPIO 3

23 strati di un tessuto aramidico trama-ordito meglio conosciuto come style 802 (8,5 fili/cm in trama e 8,5 fili/cm in ordito - titolo del filato 1100 dtex - peso 190 g/m²) sono stati impregnati con lo stesso liquido viscoso di cui all'esempio 1. La quantità di liquido depositato è 7 g/m².

L'indice di sofficietà del singolo strato è risultato 0,127

L'indice di sofficietà della stratificazione è risultato 0,133

La stratificazione balistica è stata realizzata semplicemente sovrapponendo 23 strati. Il peso totale è di 4,530 kg/m².

Il test balistico è stato eseguito secondo il livello II della normativa NIJ 0.101.03 con un proiettile 0,357 SJSP da 158 grs. Non si è verificata nessuna perforazione. Il trauma registrato è risultato di 41 mm.

ESEMPIO 4

24 strati di un tessuto aramidico trama-ordito meglio conosciuto come style 802 (8,5 fili/cm in trama e 8,5 fili/cm in ordito - titolo del filato 1100 dtex - peso 190 g/m²) sono stati impregnati con lo stesso liquido viscoso di cui all'esempio 1. La quantità di liquido depositato è 7 g/m².

L'indice di sofficietà del singolo strato è 0,127

L'indice di sofficietà della stratificazione è 0,133

La stratificazione balistica è stata realizzata semplicemente sovrapponendo 24 strati. Il peso totale è di 4,728 kg/m².

Il test balistico è stato eseguito secondo il livello II della normativa NIJ 0.101.03 con un proiettile 0,357 SJSP 158 grs. Non si è verificata nessuna perforazione. Il trauma registrato è risultato di 36 mm.

ESEMPIO 5

24 strati dello stesso tessuto aramidico trama-ordito meglio conosciuto come style 802 (8,5 fili/cm in trama e 8,5 fili/cm in ordito - titolo del filato 1100 dtex - peso 190 g/m²) sono stati sovrapposti senza impregnazione.

Il pannello è stato cucito centralmente con una cucitura a forma di croce lunga 50 mm.

L'indice di sofficietà della stratificazione è risultato 0,233



Il peso totale è di $4,560 \text{ kg/m}^2$.

Il test balistico è stato eseguito come nell'esempio

3. Il test è fallito perché è stato superato il massimo trauma ammesso.

ESEMPIO 6

24 strati dello stesso tessuto aramidico trama-ordito meglio conosciuto come style 802 (8,5 fili/cm in trama e 8,5 fili/cm in ordito - titolo del filato 1100 dtex - peso 190 g/m^2) sono stati sovrapposti senza impregnazione.

Il pannello è stato cucito con una doppia cucitura su tutto il perimetro.

L'indice di sofficietà della stratificazione è risultato 0,743

Il peso totale è di $4,560 \text{ kg/m}^2$.

Il test balistico è stato eseguito come nell'esempio

3. Il trauma registrato è stato di 43 mm.

ESEMPIO 7

24 strati dello stesso tessuto aramidico trama-ordito meglio conosciuto come style 802 (8,5 fili/cm in trama e 8,5 fili/cm in ordito - titolo del filato 1100 dtex - peso 190 g/m^2) sono stati sovrapposti senza impregnazione.

Il pacco è stato cucito a rombi della dimensione di 40X40 mm.; la linea della cucitura è a 45° rispetto alla direzione formata dalle fibre balistiche.

L'indice di sofficietà è praticamente infinito (il pacco balistico non si piega sotto l'azione del proprio peso).

Il test balistico è stato eseguito secondo il livello II della normativa NIJ 0.101.03 con un proiettile 0,357 SJSP da 158 grs. Non si è verificata nessuna perforazione. Il trauma registrato è risultato di 39 mm.

ESEMPIO 8

22 strati di un tessuto semi-unidirezionale sono stati impregnati con lo stesso liquido viscoso utilizzato nell'esempio 1.

Il tessuto è realizzato con una fibra aramidica dal titolo 930 dtex; fra i due substrati componenti il singolo strato è stato inserito un film plastomerico. I due substrati hanno le fibre balistiche che formano un angolo di circa 90° fra di loro.

La stratificazione è ottenuta sovrapponendo 22 strati per un peso totale complessivo a m² di 4,950.

L'indice di sofficietà del singolo strato è risultato 0,307

L'indice di sofficietà della stratificazione è risultato 0,373

Il test balistico è stato eseguito secondo il livello IIIA della normativa NIJ 0.101.03 con un proiettile 0,44 Magnum prescritto dalla normativa. Non si è verificata nessuna perforazione. Il trauma registrato è risultato di 41 mm.

ESEMPIO 9

23 strati dello stesso tessuto di cui al punto 8 non impregnati sono stati sovrapposti.

Il peso totale complessivo a m² è di 5,065.

L'indice di sofficietà del singolo strato è risultato 0,233

Il test balistico è stato eseguito secondo il livello IIIA della normativa NIJ 0.101.03 con un proiettile 0,44 Magnum prescritto dalla normativa. Il test è fallito perché è stato superato il massimo trauma ammesso.

ESEMPIO 10

22 strati dello stesso tessuto di cui al punto 8 sono stati impregnati con lo stesso liquido viscoso di cui all'esempio 1.

Il peso totale complessivo a m² è di 5,065.

L'indice di sofficietà del singolo strato è risultato 0,307

L'indice di sofficietà della stratificazione è risultato 0,373

Il test balistico è stato eseguito secondo il livello II della normativa NIJ 0.101.03 con un proiettile 0,357 SJSP prescritto dalla normativa. Non si è verificata nessuna perforazione. Il trauma registrato è stato di 38 mm.



ESEMPIO 11

22 strati dello stesso tessuto di cui al punto 8 sono stati impregnati con un elastomero acrilico (uguale all'esempio 2) che è riconosciuto essere una matrice molto performante; gli strati sono stati semplicemente sovrapposti.

La quantità di polimero depositato è di 10 g/m².

Il peso totale complessivo a m² è di 5,130.

L'indice di sofficietà del singolo strato è risultato 0,500

L'indice di sofficietà della stratificazione è risultato 0,443

Il test balistico è stato eseguito secondo il livello II della normativa NIJ 0.101.03 con un proiettile 0,357 SJSP prescritto dalla normativa. Non si è verificata nessuna perforazione. Il trauma registrato è stato di 38 mm.

ESEMPIO 12

E' stata utilizzata una costruzione tessile unidirezionali a strati incrociati a 90° dal peso di 263 g/m^2 realizzata con filato aramidico dal titolo 1100 dtex; fra i due substrati componenti il singolo strato è stato interposto un film di polietilene.

17 strati sono stati parzialmente impregnati con lo stesso liquido viscoso dell'esempio 1 e successivamente sovrapposti.

Il peso totale a m^2 è di $4,470 \text{ kg/m}^2$.

L'indice di sofficietà del singolo strato è risultato 0,447

L'indice di sofficietà della stratificazione è risultato 0,383

La stratificazione è stata testata al fine di definire la velocità limite di perforazione con un proiettile 9 mm. FMJ tipo DM 11 A₁B₂.

La velocità limite è stata di 475 m/sec

ESEMPIO 13

La stessa costruzione tessile dell'esempio 12 è stata impregnata con un elastomero termoplastico Kraton D-1161 (che sostituisce il polimero Kraton D-1107 e ha proprietà meccaniche simili) che è riconosciuto essere una matrice balistica molto performante.

La quantità di polimero depositata è di 7 g/m^2 .

17 strati sono stati semplicemente sovrapposti.

Il peso totale a m^2 è di 4,488 kg/ m^2 .

L'indice di sofficietà del singolo strato è risultato 0,717

L'indice di sofficietà della stratificazione è risultato 0,740

La stratificazione è stata testata al fine di definire la velocità limite di perforazione con un proiettile da 9 mm. FMJ tipo DM 11 A₁B₂.

La velocità limite è stata di 473 m/sec.

Paragone fra esempi 1 e 2

Se si impregna lo stesso numero di strati di tessuto biassiale con un liquido o con un polimero elastomerico solido si nota:

la sofficietà è maggiore quando si applica il liquido (0,400 contro 0,480); le proprietà balistiche non cambiano.

Paragone fra esempi 3 e 5

Se si paragonano le prestazioni balistiche di un tessuto trama ordito impregnato con un liquido con quelle di un tessuto non impregnato a parità di strati si nota:

l'indice di flessibilità è maggiore quando si applica il liquido (0,127 contro 0,233); le proprietà balistiche sono superiori quando si applica il liquido (il pannello non resinato ha fallito il test perché ha

superato i limiti di trauma ammessi) anche con inferiore peso.

Paragone fra esempi 4, 6 e 7

Se si paragonano le prestazioni balistiche di un tessuto trama ordito impregnato con un liquido con quelle di un tessuto non impregnato con cuciture rispettivamente al centro, sul perimetro, a rombi si nota: l'indice di flessibilità è maggiore quando si applica il liquido (0,127 contro rispettivamente 0,135 , 0,743 e 15)

Le proprietà balistiche sono superiori quando si applica il liquido; rispettivamente il trauma risulta essere di 36mm contro 43 mm nel tessuto con cuciture sul perimetro, di 39mm nel tessuto con cuciture a rombi e oltre 44mm con tessuto con cuciture al centro.

Paragone fra esempi 8 e 9

Se si paragona balisticamente una costruzione tessile semi-unidirezionale impregnata con un liquido con la stessa costruzione tessile non impregnata si nota: l'indice di flessibilità è paragonabile (0,307 contro 0,233)

le proprietà balistiche sono superiori quando si applica il liquido (il pannello non resinato ha fallito il test) anche con peso specifico inferiore.

Paragone fra esempi 10 e 11

Se si paragona una soluzione tessile semi-unidirezionale impregnata con un liquido con la stessa soluzione tessile impregnata con un polimero solido elastomerico si nota:

l'indice di flessibilità è maggiore quando si applica il liquido (0,307 contro 0,500)
le proprietà balistiche sono paragonabili (stesso trauma per entrambe le soluzioni).

Paragone fra esempi 12 e 13

Se si paragona balisticamente una costruzione tessile biassiale impregnata con un liquido con la stessa soluzione tessile impregnata con un polimero solido elastomerico si nota:

l'indice di flessibilità è maggiore quando si applica il liquido (0,447 contro 0,717)
le proprietà balistiche, considerando la velocità limite di perforazione, sono praticamente uguali (475 e 473 m/sec).

Risulta evidente dagli esempi precedentemente riportati che le stratificazioni balistiche, siano esse realizzate con strutture tessili tradizionali o innovative, presentano una migliore sofficietà se impregnate con una matrice liquida.



E' altresì evidente che l'aumento della sofficietà non peggiora le proprietà balistiche del tessuto balistico.

Le proprietà balistiche sono addirittura migliorate in quanto, pur registrando una velocità limite di penetrazione paragonabile, i traumi risultano essere inferiori.

Ing. Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

RIVENDICAZIONI

1. Materiale balistico composito flessibile resistente alla penetrazione comprendente una pluralità di fibre balistiche disposte su uno o più strati sovrapposti, in cui almeno una porzione di dette fibre è a contatto con un polimero in forma di liquido viscoso o viscoelastico.
2. Materiale composito flessibile secondo la rivendicazione 1, in cui detto polimero è un liquido viscoelastico non Newtoniano.
3. Materiale balistico composito secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-2, in cui detto polimero è in forma di un liquido viscoelastico in cui la componente dissipativa è maggiore rispetto a quella elastica $G'' > G'$.
4. Materiale balistico composito secondo la rivendicazione 1, in cui detto polimero ha una viscosità dinamica compresa tra 250 e 25.000.000 mPa*s a 25°C.
5. Materiale balistico composito secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-4, in cui detto polimero ha un peso molecolare compreso tra 250 e 50.000.
6. Materiale balistico secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-5 in cui detto polimero ha una viscosità superiore 500 mPas a 25°C.
7. Materiale balistico composito secondo una qualsiasi

si delle rivendicazioni 1-6, in cui detto polimero è scelto dal gruppo comprendente poliolefine, polivinilalcol derivati, polisopreni, polibutadieni, polibuteni, polisobutileni, poliesteri, poliacrilati, poliammidi, polisolfoni, polisolfuri; poliuretani, policarbonati, polifluorocarburi, siliconi, glicoli, copolimeri a blocchi liquidi, resine poliacriliche, epossidiche, fenoliche, gomme liquide e loro miscele.

8. Materiale balistico composito secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-7, in cui detto polimero è in forma di liquido sino ad una temperatura di 128°C.

9. Materiale balistico composito secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-8, in cui detto polimero è un liquido con comportamento tissotropico.

10. Materiale balistico composito secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-9, in cui dette le fibre sono disposte in una forma scelta tra tessuto trama-ordito, struttura unidirezionale, struttura semi-unidirezionale, struttura multidirezionale, struttura semi-multidirezionale, struttura bi- o multi-assiale.

11. Materiale balistico composito secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-10, in cui dette fibre balistiche sono scelte dal gruppo comprendente fibre di polivinilalcol, poliacrilonitrile, polietilene, polibenzossazolo (PBO), fibre poliolefiniche, polimi-

diche, poliaramidiche, poliammidiche, di carbonio o di vetro e loro miscele.

12. Materiale balistico composito secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-11, in cui la resistenza di dette fibre balistiche è di almeno 15 g/den.

13. Materiale balistico composito secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-12, in cui il modulo di dette fibre balistiche è di almeno 200 g/den.

14. Materiale balistico composito secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-13, in cui l'energia alla rottura di dette fibre balistiche è di almeno 10 joules/g.

15. Materiale balistico composito secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-14, in cui il titolo di dette fibre balistiche è compresa tra 50 e 3000 dtex e/o il titolo di ciascuna fibrilla è compreso tra 0,5 e 20 dtex.

16. Materiale balistico composito secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-15, in cui una porzione di dette fibre balistiche è a contatto con un polimero termoplastico, elastomerico, reticolabile e loro miscele.

17. Materiale balistico composito secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-16, in cui almeno una porzione di dette fibre balistiche è impregnata con



detto polimero in forma di liquido viscoso o viscoelastico.

18. Materiale balistico composito secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-17, comprendente ulteriormente una pellicola polimerica disposta tra uno o più degli strati di fibre balistiche.

19. Materiale balistico composito secondo la rivendicazione 18, in cui detta pellicola polimerica comprende un polimero o una resina, ognuno dei quali può essere indipendentemente termoplastico o termoindurente, elastomerico e loro miscele.

20. Materiale balistico composito secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-19, in cui almeno due strati di fibre sono assicurati l'un l'altro mediante mezzi leganti.

21. Materiale balistico secondo la rivendicazione 20 in cui detti mezzi di connessione comprendono filati o monofilamenti.

22. Materiale balistico secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni 1-21, caratterizzato dal fatto che il polimero in forma liquida è polibutene.

23. Armatura comprendente un materiale balistico composito secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni 1-22.

24. Armatura secondo la rivendicazione 23 costituita

da un giubbotto antiproiettile.

25. Uso di una fibra impregnata con un polimero fluido in forma di liquido viscoso o viscoelastico per la produzione di un articolo balistico o antipenetrazione.

26. Processo per preparare un materiale balistico composito flessibile resistente alla penetrazione comprendente l'applicazione di un polimero in forma di liquido viscoso o viscoelastico secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-22 su almeno una porzione di una fibra balistica.

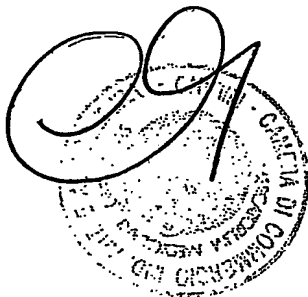
27. Processo secondo la rivendicazione 26 comprendente la tessitura di fibre balistiche, la impregnazione del tessuto realizzato con un polimero liquido viscoso o viscoelastico ed la calandratura del tessuto impregnato.

28. Processo secondo la rivendicazione 26 in cui il filato viene impregnato con un polimero liquido prima della fase di tessitura e calandratura.

29. Utilizzo di un polimero in forma di liquido viscoso o viscoelastico, come agente di appretto o "sizing agent" nella preparazione o tessitura di manufatti o tessuti balistici.

Ing. Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

CA



I MANDATARI:

(firma)

(per sé e per gli altri)

Curva di flusso "Resina Citterio"

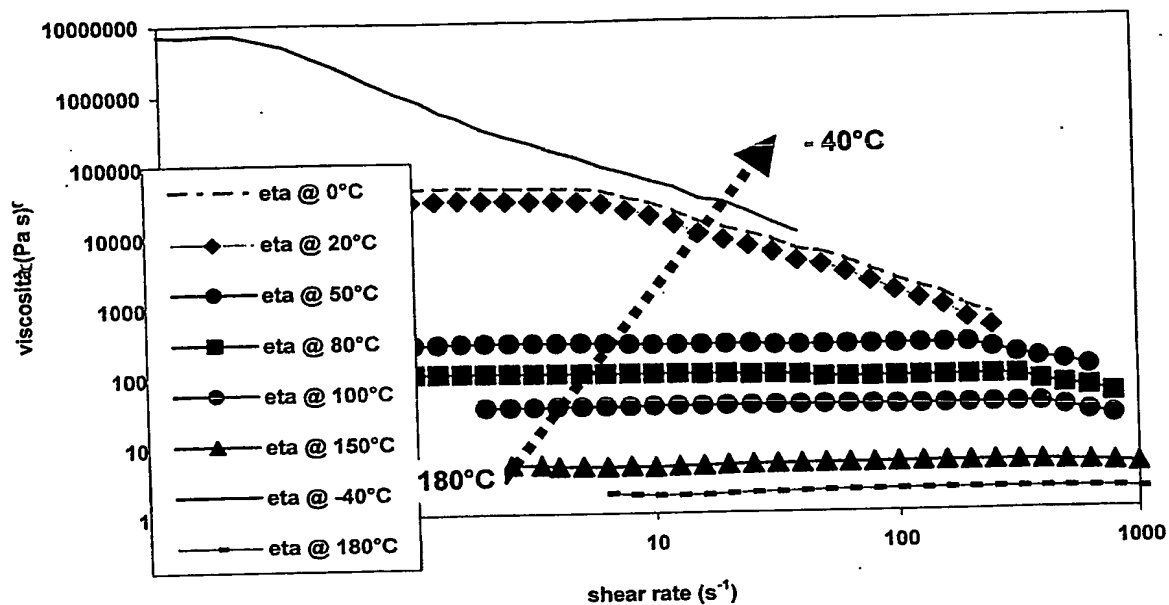


FIG. 1

Spettro in frequenza

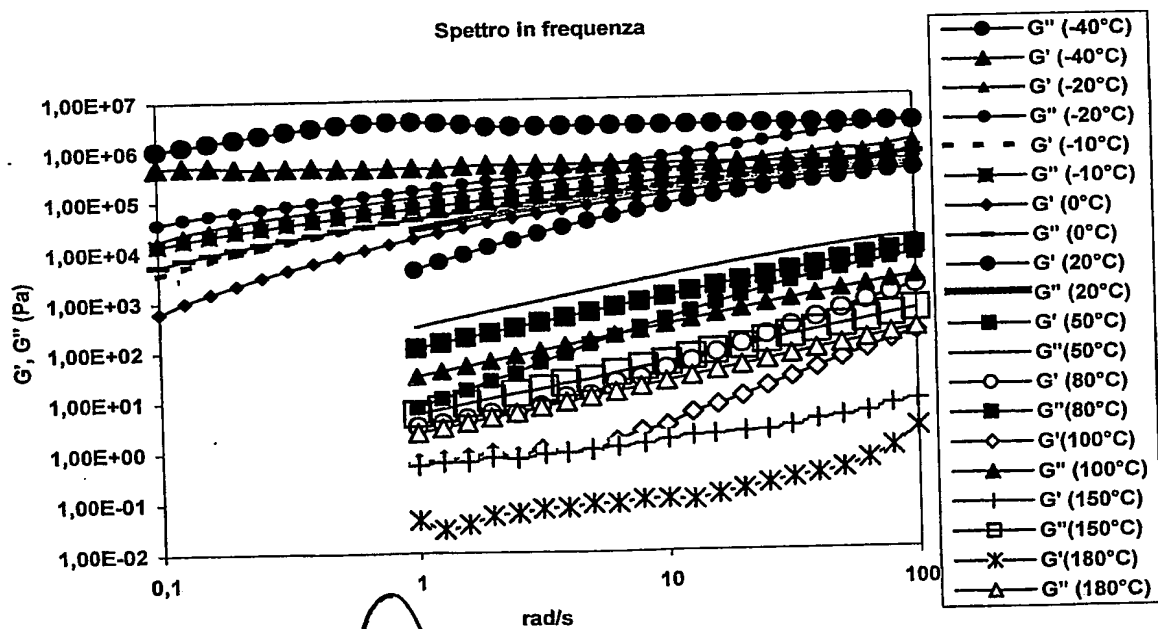
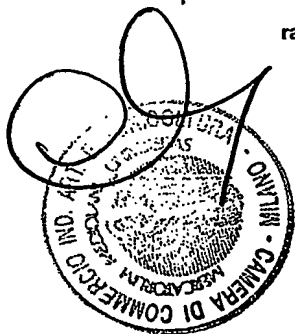


FIG. 2



MI 2003 A 0 00 2 9 5

I MANDATARI:

(firma)

(per sè e per gli altri)

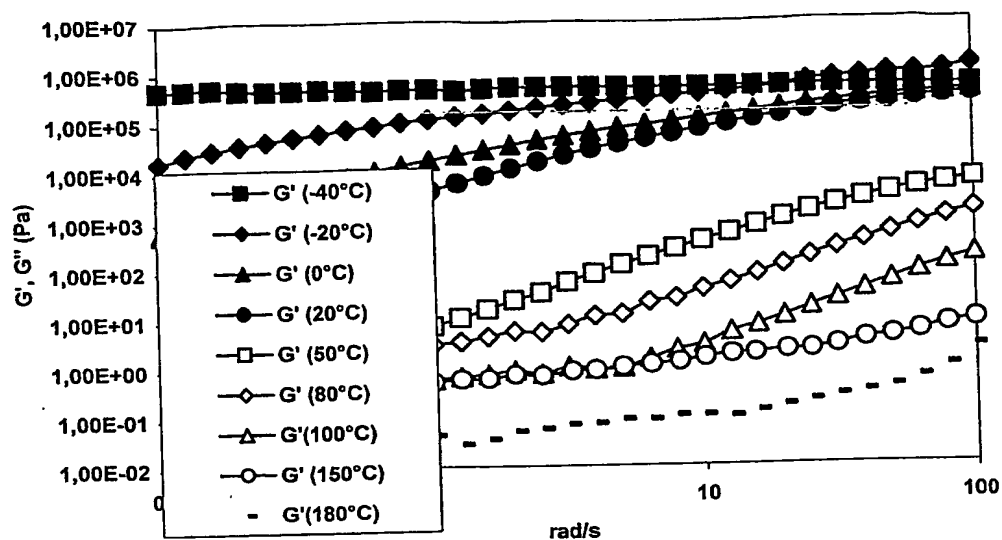
Spettro in frequenza G' vs temperatura

FIG. 3

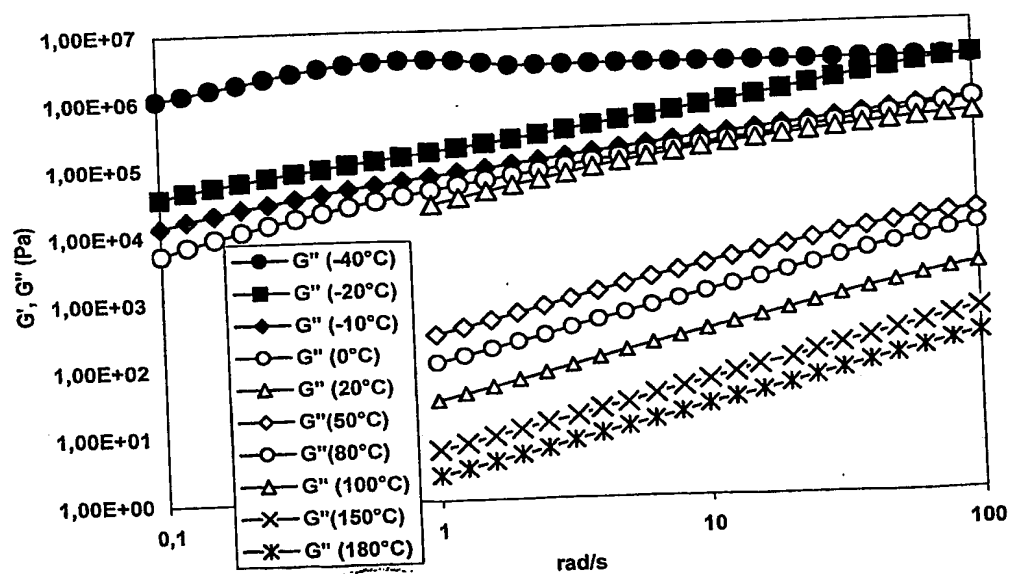
Spettro in frequenza G'' vs. temperatura

FIG. 4

MI 2003 A 0 0 0 2 9 5

I MANDATARI:

(firma)

(per sè e per gli altri)

Forza Normale

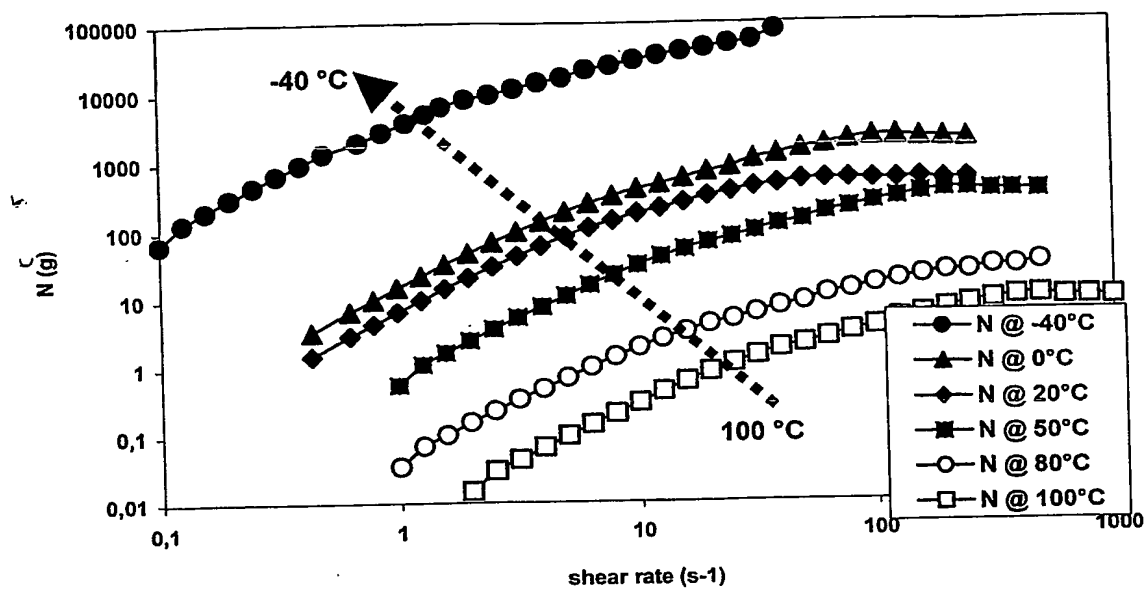


FIG. 5

compressione

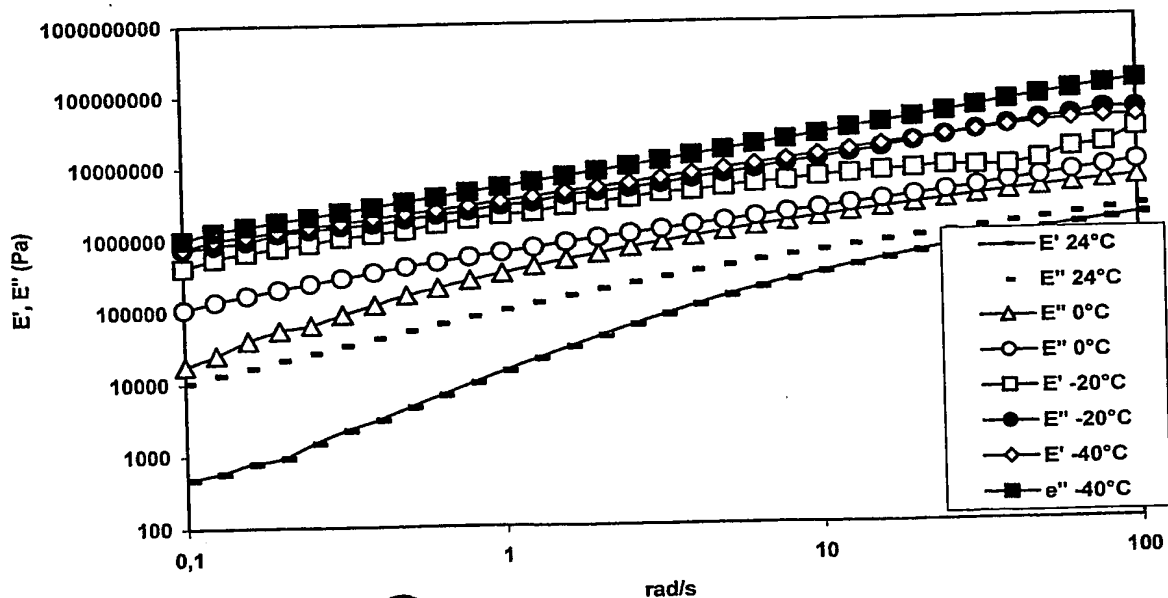
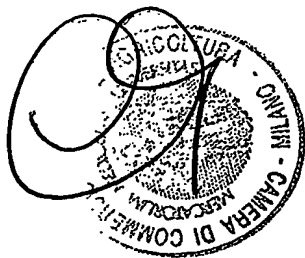


FIG. 6

MI 2003 A 0 00 2 9 5



I MANDATARI:

(firma)

(per sè e per gli altri)

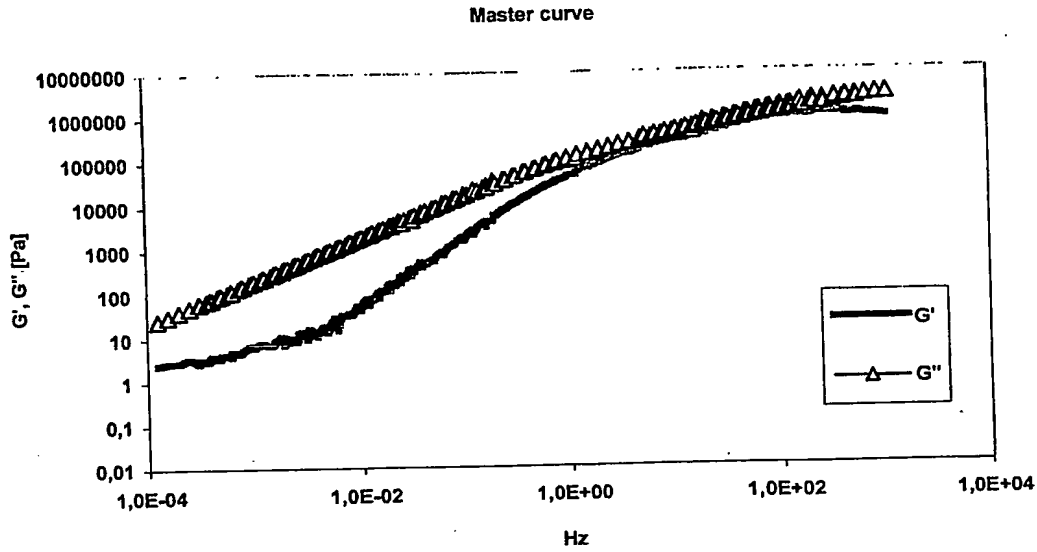


FIG. 7

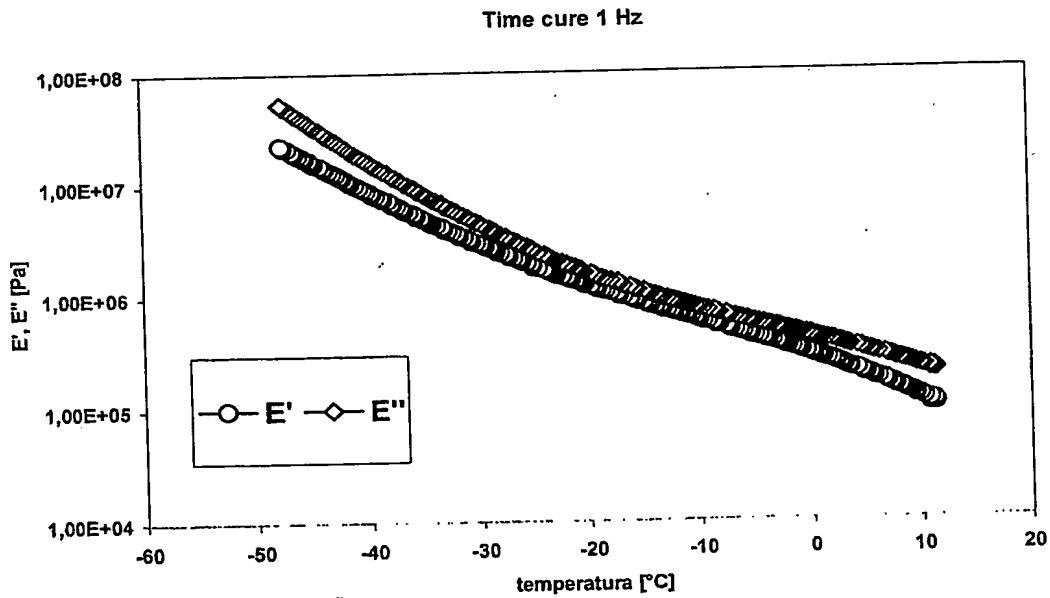
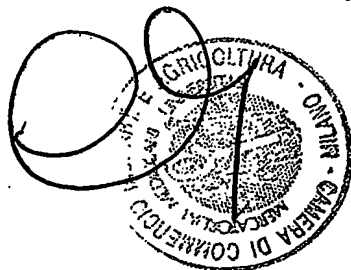


FIG. 8



MI 2003A 000295

I MANDATARI:

(firma)

(per sè e per gli altri)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.